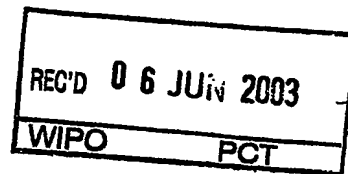


10/508870

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S E

FI/FR 03 / 00785

Rec'd PCT/PTO 13 JUL 2004



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 MARS 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

MENT DE PRIORITÉ

SENTÉ OU TRANSMIS  
NFORMÉMENT À LA  
ÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire


DS 540 W / 260899

<b>REMISE DES AVOIS</b> DATE <b>2 AVRIL 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0204060</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>- 2 AVR. 2002</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>Vos références pour ce dossier (facultatif) A131-B-18858 FR</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> <b>CABINET LAURENT &amp; CHARRAS</b> 20 Rue Louis Chirpaz B.P. 32 69131 ECULLY Cédex	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> <b>SUPPORT ENDUIT D'UNE COUCHE A BASE DE CHITOSANE ET PROCEDE DE FABRICATION</b>			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		AHLSTROM Corporation	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Eteläesplanadi 14	
	Code postal et ville	00130	HELSINKI
Pays		FINLANDE	
Nationalité		Finlandaise	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

BEST AVAILABLE COPY

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES AGENS DATE <b>2 AVRIL 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0204060</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		A131-B-18858 FR	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		VUILLERMOZ	
Prénom		Bruno	
Cabinet ou Société		CABINET LAURENT & CHARRAS	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		92-2047	
Adresse	Rue	20 Rue Louis Chirpaz B.P. 32	
	Code postal et ville	69131	ECULLY Cédex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Bruno VUILLERMOZ, Mandataire		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Page suite N° 1.../1...

REMISE DES COPIES  
DATE **2 AVRIL 2002**  
LIEU **69 INPI LYON**  
N° D'ENREGISTREMENT **0204060**  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 W /260899

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		A131-B-18858 FR	
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>	Pays ou organisation		
	Date	/ /	N°
	Pays ou organisation		
	Date	/ /	N°
	Pays ou organisation		
	Date	/ /	N°
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale		AHLSTROM RESEARCH AND COMPETENCE CENTER	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 4 3 9 4 0 8 7 0	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Z.I. de l'Abbaye Impasse Louis Champin	
	Code postal et ville	38780	PONT EVEQUE
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
Bruno VUILLERMOZ, Mandataire			

## SUPPORT ENDUIT D'UNE COUCHE A BASE DE CHITOSANE ET PROCEDE DE FABRICATION

5 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un support à base de fibres organiques et/ou inorganiques enduit sur au moins une de ses faces, d'une couche à base de chitosane.

10 Dans la suite de la description, par l'expression "fibres organiques et/ou inorganiques", on désigne parmi les fibres organiques, notamment les fibres cellulosiques, les fibres synthétiques du type par exemple, polyester ou polyéthylène, polypropylène, polyamide, polychlorure de vinyle ; les fibres artificielles (par exemple viscose, acétate de cellulose) ; les fibres naturelles (par exemple coton, laine, pâte de bois) ; les fibres de carbone (éventuellement  
15 actives), et parmi les fibres inorganiques, notamment les fibres minérales (par exemple verre, céramique). En fonction de la nature des fibres choisies, le support peut se présenter sous forme d'un papier, carton, d'un non tissé ou encore d'un tissé.

20 Le document WO 97/23390 décrit un complexe constitué d'un support papier enduit, sur chacune de ses faces, d'une couche de polyéthylène, le support étant séparé de la couche de polyéthylène par une couche à base de chitosane. Plus précisément, la couche à base de chitosane résulte d'un mélange de chitosane avec de l'alcool polyvinylique et un agent réticulant, le chitosane étant utilisé pour  
25 conférer une certaine flexibilité au support obtenu. La proportion de chitosane dans la couche représente au maximum 50 % en poids, le complément à 100 % étant composé de l'agent réticulant et de l'alcool polyvinylique. D'après l'exemple de réalisation, le chitosane est introduit dans le mélange à une concentration de 1 % en poids. Dans la mesure où le chitosane peut représenter jusqu'à 50 % en  
30 poids de la concentration et qu'il est indiqué que le poids total de ladite couche est compris entre 1 et 10 g/m<sup>2</sup>, on en déduit que la masse maximale de chitosane

déposée est de 5 g/m<sup>2</sup>. Aucune information concernant le poids moléculaire du chitosane n'est indiquée.

5 Le document JP-07082690 décrit un papier d'emballage selon lequel un support à base de fibres de cellulose est enduit d'une solution acide de chitosane et de PVA. La concentration en chitosane mise en œuvre est comprise entre 0,05 et 3 % en poids, étant indiqué qu'au-delà de 3 %, on est confronté à des problèmes de viscosité empêchant d'appliquer la couche sur le support. Aucune information concernant le poids moléculaire du chitosane n'est indiquée.

10

Il ressort donc de ces documents, et plus généralement de l'état de la technique dont le Demandeur a connaissance, qu'il apparaît impossible, du fait de la viscosité élevée du chitosane, d'enduire un support, de fortes concentrations de chitosane (en pratique supérieures à 3 %), dans le but d'obtenir une quantité  
15 déposée de chitosane suffisante (en pratique supérieure à 5 g/m<sup>2</sup>) pour obtenir un film continu à la surface du support.

Malgré cela, le document JP-02127596 décrit un procédé de fabrication d'un support papier enduit de chitosane ou de chitine dans des concentrations  
20 comprises entre 1 et 20 % en poids pour obtenir une masse de chitosane déposée comprise entre 0,5 et 30 g/m<sup>2</sup>. Compte tenu de la masse molaire moyenne du chitosane utilisé, laquelle est comprise entre 200 000 et 500 000 g/mol, il s'avère impossible d'enduire de fortes concentrations de chitosane à des viscosités en adéquation avec un procédé d'enduction. En pratique, des viscosités sont  
25 comprises entre 100 et 3 000 cps à une vitesse de cisaillement égale à 100 s<sup>-1</sup> (condition standard). Or, aucune information concernant la viscosité n'est donnée dans ce document.

Pour s'en convaincre, il suffit d'examiner les exemples de réalisations qui  
30 n'illustrent l'invention que dans un domaine restreint, comme il ressort du tableau suivant.

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Concentration en Chitosane ou chitine en % en poids	1	1	1	2	1
Masse de chitosane déposée en g/m <sup>2</sup>	1	1	5	10	5

Comme le montre ce tableau, la plus forte concentration en chitosane illustrée est fixée à 2 % et ce, pour une masse de chitosane déposée de 10 g/m<sup>2</sup>.

De ce tableau, il convient donc de déduire les deux éléments fondamentaux suivants. D'une part, on ne peut considérer que le procédé tel que décrit soit reproductible dans la totalité des fourchettes revendiquées puisque les valeurs les plus élevées qui sont illustrées sont 2 % en concentration pour 10 g/m<sup>2</sup>. D'autre part, si comme il est indiqué dans ce document, il est possible d'obtenir un dépôt de chitosane de 10 g/m<sup>2</sup> avec une concentration en chitosane en solution égale à 2 % ou de 5 g/m<sup>2</sup> avec une concentration de 1 %, ce ne peut être qu'en plusieurs étapes, c'est-à-dire au moins cinq enductions successives. En effet, une concentration de 1 % en chitosane correspond sensiblement à une masse de chitosane déposée de 1 g/m<sup>2</sup>.

Il est donc évident que ce procédé présente l'inconvénient de ne pouvoir être industrialisé dans la mesure où il nécessite d'enduire le support de plusieurs couches de chitosane pour obtenir une quantité de chitosane déposée satisfaisante. Il s'ensuit que le produit final devient trop coûteux du fait du procédé de fabrication.

Dès lors, le problème que se propose de résoudre l'invention est de développer un support recouvert de chitosane dans une quantité au moins supérieure à 6 g/m<sup>2</sup>, qui puisse être fabriqué par un procédé dans lequel l'enduction du chitosane soit effectuée en un nombre d'étapes limité.

Pour ce faire, l'invention propose un support recouvert sur au moins une de ses faces d'une couche à base de chitosane.



Ce support se caractérise en ce que la couche est obtenue par dépôt d'une solution aqueuse à base de chitosane de masse molaire moyenne en masse ( $\overline{M}_w$ ) inférieure à 130 000 g/mol, de concentration comprise entre 6 et 20 % en poids et de viscosité comprise entre 100 et 3 000 cps, la masse de chitosane déposée étant comprise entre 6 et 15 g/m<sup>2</sup> en extrait sec.

Dans un mode de réalisation avantageux, la couche se présente sous forme d'un film continu.

Dans la suite de la description et dans les revendications, les valeurs de viscosité sont indiquées pour des vitesses de cisaillement standard, en principe égales à 100 s<sup>-1</sup>. De même, les masses molaires moyennes sont exprimées en masse ( $\overline{M}_w$ )

En d'autres termes, l'invention consiste à avoir utilisé un chitosane de faible masse molaire moyenne en masse ( $\overline{M}_w$ ), inférieure à 130 000 g/mol, permettant ainsi d'augmenter la concentration en chitosane de la solution, sans pour autant augmenter la viscosité, permettant donc de déposer une quantité importante de chitosane.

Le chitosane de faible masse moléculaire peut être obtenu, à l'échelle du laboratoire par hydrolyse. Dans ce cas, l'hydrolyse du chitosane est réalisée à l'aide de nitrite de sodium selon le procédé décrit par Allan et Peyrou, 1989, document incorporé par référence.

Ce procédé a l'avantage, par rapport à l'hydrolyse acide classique, de ne pas induire la coloration du produit. Pour l'essentiel, ce procédé consiste à préparer une solution de chitosane dans un milieu tampon, en pratique 0,2 M AcOH / 0,1 M AcONa. Après agitation, on ajoute à la préparation du nitrite de sodium qui permettra d'initier l'hydrolyse. Après un temps déterminé, l'hydrolyse est stoppée

par ajout d'une solution ammoniacale, en pratique à 16,5 N provoquant la précipitation du chitosane. Le précipité est ensuite lavé jusqu'à obtention d'un surnageant dont le pH est en pratique d'environ 6,5.

5 L'hydrolyse du chitosane est obtenue grâce à la formation de cation nitrosile à partir du nitrite de sodium, cation nitrosile qui attaque les amines du chitosane de manière à former un sel de N-nitroammonium. Les nitrosamines sont enfin décomposées pour obtenir des polymères ayant un plus faible degré de polymérisation.

10

Dans un mode de réalisation avantageux, la masse molaire moyenne en masse du chitosane utilisé est comprise entre 10 000 et 100 000 g/mol, avantageusement égale à 25 000 g/mol.

15 Toutefois, à l'échelle industrielle, on utilisera des chitosanes correspondant aux masses molaires décrites ci-dessus disponibles dans le commerce.

Comme déjà dit, le choix de la masse molaire moyenne en masse du chitosane utilisé permet d'obtenir une concentration en chitosane dans la solution d'enduction, comprise entre 6 et 20 %, de préférence entre 7 et 12 %,  
20 avantageusement égale à 10 % en poids. En pratique, le chitosane est dissous en solution aqueuse en présence d'un acide organique ou inorganique choisi par exemple dans le groupe comprenant les acides lactique, acétique, chlorydrique, nitrique, avantageusement citrique, sans que cette liste ne soit limitative.

25

De manière tout à fait surprenante, le Demandeur a constaté que le choix de l'acide avait une influence sur la solubilité du chitosane dans la solution aqueuse. Ainsi, il a démontré qu'on obtenait, pour une concentration donnée de chitosane, de masse molaire déterminée, une viscosité variant en fonction du choix de  
30 l'acide. En particulier, l'acide citrique permet d'abaisser la viscosité par rapport à un autre acide.

Dès lors et dans un mode de réalisation préféré, le chitosane est dissous en présence d'acide citrique.

5        Selon une autre caractéristique, la couche à base de chitosane contient au moins 80 % en poids de chitosane sous forme de sel (chitosane + acide), avantageusement 100 % en poids de chitosane.

10       Dans un mode de réalisation avantageux, le chitosane est déposé dans une quantité égale à  $7 \text{ g/m}^2$  en extrait sec.

En pratique, le support est un support à base de fibres organiques et/ou inorganiques tel que décrit précédemment, de masse comprise entre 15 et  $200 \text{ g/m}^2$ , avantageusement entre 25 et  $100 \text{ g/m}^2$ .

15       Le support de l'invention présente un certain nombre de propriétés qui seront décrites plus en avant dans les exemples de réalisation. Notamment, et dans certaines conditions, le support enduit constitue une excellente barrière aux gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , arômes), à la vapeur d'eau, aux microorganismes.

20       Plus précisément, le support enduit de chitosane de l'invention constitue une excellente barrière au gaz  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$  lorsque l'humidité relative est inférieure à 80 %. Il constitue par ailleurs une excellente barrière à la vapeur d'eau, pour des humidités relatives inférieures à 40 %.

25       Le support de l'invention peut faire l'objet de nombreuses applications telles que filtration, emballage alimentaire ou autre, patch, supports cosmétiques, pharmaceutiques...

Pour améliorer les propriétés barrière au gaz et vapeur d'eau en atmosphère humide, la couche de chitosane est recouverte d'une cire, avantageusement végétale, par définition hydrophobe.

5 Dans un mode de réalisation avantageux, la cire est introduite sous forme d'une émulsion aqueuse, dans la solution de chitosane, la cire représentant entre 0,1 et 20 % en poids du chitosane.

10 En pratique, la cire végétale utilisée est choisie dans le groupe comprenant la cire de Candellila et la cire de Carnauba sans que cette liste ne soit exhaustive. Ces deux cires sont parfaitement connues de l'homme du métier, la première étant obtenue à partir de l'arbuste Euphorbia Cerifera, la seconde étant obtenue à partir du palmier Copernica Cerifera.

15 Un tel support peut en particulier être utilisé en tant que matériau pour emballage alimentaire dans la mesure où tant le chitosane que la cire végétale ne peuvent migrer vers l'aliment. En outre, l'ingestion de ces deux constituants est non toxique. De plus, l'ensemble cellulose - chitosane, lorsque c'est le cas, constitue un ensemble totalement biodégradable, biorésorbable et sans impact sur  
20 l'environnement.

L'invention concerne également le procédé pour la fabrication du support tel que précédemment décrit. Dans un mode de réalisation particulier, le dépôt de la solution aqueuse de chitosane est effectué en une seule étape.

25

Bien entendu, le dépôt de la solution à base de chitosane sous forme d'un film continu ou non sur le support peut être effectué par toute technique connue de l'homme du métier, telle que par couchage du type barre de Meyer ou lame, metering size-press, couchage par cylindre givé en direct, par transfert ou en  
30 reverse, couchage par rideau, par size-press, etc...

Pour assurer un bon étalement de la couche à base de chitosane sur le support, celle-ci présente une viscosité comprise entre 100 et 3 000 cps, avantageusement comprise entre 200 et 1 500 cps, à une vitesse de cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$ , étant rappelé que la viscosité dépend directement du choix de l'acide dans la solution aqueuse de chitosane.

Le couchage peut être effectué en discontinu, hors ligne, ou préférentiellement en continu, en ligne, par exemple notamment sur machine à papier.

Lorsque la couche de chitosane est recouverte d'une cire végétale, la cire est appliquée soit sous forme d'une émulsion en mélange avec le chitosane, soit seule sur une première couche à base de chitosane selon les procédés standard de couchage tels que décrits précédemment.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation suivants, à l'appui des figures annexées.

La figure 1 est une représentation schématique du dispositif permettant d'évaluer les caractéristiques de perméation du support de l'invention à la vapeur d'eau.

La figure 2 représente les caractéristiques de perméation du support de l'invention à la vapeur d'eau selon quatre modes de réalisation distincts (film de chitosane – papier / chitosane / cire – papier seul – papier enduit de chitosane ( $7\text{g/m}^2$ )).

La figure 3 représente l'efficacité anti-microbienne du support de l'invention lorsque celui-ci est utilisé en tant qu'emballage alimentaire actif. Ce support permet de limiter le développement de la contamination usuelle de l'aliment et par conséquent d'augmenter son temps de conservation.

La figure 4 représente l'efficacité anti-microbienne du support de l'invention utilisé comme emballage de protection destiné à limiter la pénétration des micro-organismes extérieurs.

5

### Exemple 1 : Fabrication du support enduit de l'invention

#### 1. Hydrolyse préalable du chitosane

10

On prépare une solution de chitosane de masse molaire moyenne en masse égale à 200 000 g/mol dans une solution tampon d'acide acétique à 1 %. La solution ainsi préparée est maintenue agitée pendant 12 heures.

On ajoute alors du nitrite de sodium dans une quantité telle que :

$$R = \frac{\text{Nitrite de sodium}}{\text{Fonction amine du chitosane}} = 0,02$$

15

L'hydrolyse est effectuée pendant une durée de 24 heures. On stoppe enfin l'hydrolyse par ajout d'une solution ammoniacale 16,5 N. Le chitosane précipité est lavé jusqu'à obtention d'un surnageant à pH proche de 6,5.

20

La masse molaire moyenne en masse ( $\overline{M}_w$ ) du chitosane hydrolysé obtenu est égale à 25 000 g/mol.

#### 2. Fabrication du support enduit

25

Une solution de chitosane à 8 % en poids avec une masse molaire moyenne en masse ( $\overline{M}_w$ ) de 35 000 g/mol est préparée en présence de trois acides différents en quantité stochiométrique.

30

Les viscosités de la solution de chitosane sont représentées dans le tableau suivant en fonction de la nature des acides.

Acide utilisé Solution de chitosane à 8% w/w (35 000 g/mol)	Viscosité (Cps) à une vitesse de cisaillement de 100 sec <sup>-1</sup>
Acide acétique	374
Acide citrique	257
Acide butyrique	1150

On observe que pour une même concentration en chitosane, l'acide a une influence sur la viscosité des solutions obtenues. Ainsi, l'acide citrique permet d'obtenir une solution moins visqueuse à une même concentration en chitosane.

Puis, cette solution est enduite à la barre de Meyer sur un support papier type sulfurisé à 35 g/m<sup>2</sup>. Ainsi, un film continu est obtenu à la surface du papier. Le complexe est séché à 100 °C. La masse de chitosane déposée est de 7g/m<sup>2</sup>.

### Exemple 2 : Propriétés

Les différents essais sont effectués à partir d'un support enduit d'une solution de chitosane dans l'acide acétique.

#### 1. Perméation à l'état anhydre

	Masse déposée (g/m <sup>2</sup> )	Pe(CO <sub>2</sub> ) Barrer	Pe(O <sub>2</sub> ) Barrer
Papier seul (sulfurisé 35 g/m <sup>2</sup> )		1640	651
Papier enduit de chitosane (200 000 g/mol) avec une solution à 1 %	0.9	820	588
Papier enduit de chitosane (200 000 g/mol) avec une solution à 2 %	1.5	594	231
Papier enduit de chitosane (60 000 g/mol) hydrolysé avec une solution à 4 %	3	75	36

Papier enduit 2 fois de chitosane (60 000 g/mol) hydrolysé avec une solution à 4 %	4.5	3.1	3.3
Papier enduit de chitosane hydrolysé (25 000 g/mol) avec une solution à 10 %	7	0.28	0.12
Film de 2 $\mu\text{m}$ d'épaisseur de chitosane (200 000 g/mol)		0.3	0.24

*Pe : perméabilité*

Comme le montre ces résultats, on obtient des propriétés barrière au gaz identiques à celles d'un film chitosane de 2  $\mu\text{m}$  lorsqu'on dépose au moins 7g/m<sup>2</sup> d'une solution de chitosane sur un support, cette enduction étant rendue possible par le choix de l'acide et du poids moléculaire de chitosane.

## 2. Perméation à la vapeur d'eau

L'expérience est réalisée sur trois supports différents :

- un papier sulfurisé à 35 g/m<sup>2</sup>,
- un support enduit d'une solution chitosane selon l'exemple 1.2,
- un film de chitosane de 200 000 g/mol de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Les mesures de perméabilité sont effectuées à partir de l'appareil schématisé sur la figure 1.

Un gradient de concentration, en espèce diffusante, est appliqué de part et d'autre d'une membrane (1) correspondant à l'échantillon à analyser et constitue la force motrice de la diffusion.

La cellule de mesure (2) est placée dans une enceinte thermostatée (3) à 22°C. L'évaporation du liquide à étudier (dans notre cas l'eau) est réalisée par l'intermédiaire d'un ballon plongeant dans un bain (4), dont la température est



contrôlée précisément à 15°C, afin que la tension de vapeur  $P_1$  imposée dans le compartiment amont soit constante pendant toute la durée de l'expérience.

La pression considérée est en réalité la pression relative :

$$\frac{P_1}{P_0} = 0,65$$

5 où  $P_0$  est la tension de vapeur correspondant à une température de 22°C.

La surface utile de la membrane est de 10 cm<sup>2</sup>.

10 Le volume  $V_2$  du compartiment aval (5) est modulable suivant les flux de perméation que l'on doit mesurer et le capteur employé est du type DATAMETRIX de calibre 100 torrs.

15 Sur la figure 2, on a représenté la perméation à la vapeur d'eau en fonction du temps pour trois supports : chitosane seul, papier seul, papier / chitosane (7 g/m<sup>2</sup>).

20 Une dépose de 7g/m<sup>2</sup> sur le papier permet de diminuer d'un facteur 2 les flux d'eau par rapport au papier seul à une pression partielle de 0,65. Les flux d'eau pour le papier enduit sont du même ordre de grandeur que pour un film de chitosane.

### 3. Propriétés antimicrobiennes du support de l'invention

#### - *Simulation de contamination au niveau de l'aliment*

25

Dans cet essai, on intercale, dans une boîte de Petri, une suspension fongique entre le support de l'invention et la gélose de SABOURAUD.

Le support est un support papier du type sulfurisé à 35 g/m<sup>2</sup> et est enduit de 0 puis 4 et 7 g/m<sup>2</sup> de chitosane conformément à l'exemple 1.2.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3, vis-à-vis des souches  
 5 *Aspergillus Flavus*, *Botrytis cinerea* et *Penicillium italicum*. Comme montré, le support enduit inhibe la croissance des champignons, les résultats les plus satisfaisants étant obtenus pour un dépôt de 7 g/m<sup>2</sup> de chitosane.

- *Simulation de contamination extérieure*

10

Dans cet essai, le support enduit de l'invention est intercalé entre la gelose et la suspension fongique. La culture est maintenue 96 heures à 25°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4. Comme le montre cette figure, le microorganisme croît en hauteur de façon à éviter le contact direct avec le  
 15 chitosane.

Exemple 3

A la surface du complexe obtenu dans l'exemple 1.2, on enduit à la barre  
 20 Meyer une couche de cire de carnauba, le dépôt de la couche de cire étant effectué à raison de 1 g/m<sup>2</sup>.

Exemple 4 : Propriétés à la vapeur d'eau du complexe objet de l'exemple 3

25

On utilise la même technique que pour l'exemple 2.

Comme le montre la figure 2, l'enduction du chitosane puis de cire diminue le flux d'eau d'un facteur 10 par rapport au papier seul.

30

### REVENDICATIONS

1/ Support à base de fibres organiques et/ou inorganiques recouvert sur au  
5 moins une de ses faces d'une couche à base de chitosane, *caractérisé* en ce que la  
couche est obtenue par dépôt d'une solution aqueuse à base de chitosane de masse  
molaire moyenne en masse inférieure à 130 000 g/mol, de concentration comprise  
entre 6 et 20 % en poids et de viscosité comprise entre 100 et 3 000 cps, la masse  
de chitosane déposée étant comprise entre 6 et 15 g/m<sup>2</sup> en extrait sec.

10

2/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche se  
présente sous forme d'un film continu.

3/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la masse molaire  
15 moyenne en masse du chitosane est comprise entre 10 000 et 100 000 g/mol,  
avantageusement égale à 25 000 g/mol.

4/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la concentration  
en chitosane dans la solution est comprise entre 7 et 12 %, avantageusement 10 %  
20 en poids.

5/ Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chitosane est  
dissous dans la solution aqueuse en présence d'acide citrique.

25 6/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la couche à base  
de chitosane contient au moins 80 % en poids de chitosane, avantageusement  
100 % en poids de chitosane.

7/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la quantité de  
30 chitosane déposée est de 7 g/m<sup>2</sup>.

8/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la viscosité de la solution aqueuse à base de chitosane est comprise entre 200 et 1 500 cps.

5 9/ Support selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la couche à base de chitosane est recouverte d'une couche de cire.

10/ Support selon la revendication 9, *caractérisé* en ce que la cire est enduite à raison de 1 à 3 g/m<sup>2</sup>, avantageusement 2 g/m<sup>2</sup>.

10 11/ Procédé de fabrication du support objet de l'une des revendications 1 à 10.

12/ Procédé selon la revendication 11, *caractérisé* en ce que le dépôt de la solution aqueuse est effectué en une seule étape.

15

13/ Procédé selon la revendication 12, *caractérisé* en ce que le dépôt est effectué par couchage du type barre de Meyer ou lame, metering size-press, couchage par cylindre gavé en direct, par transfert ou en reverse, couchage par rideau, size-press.

20

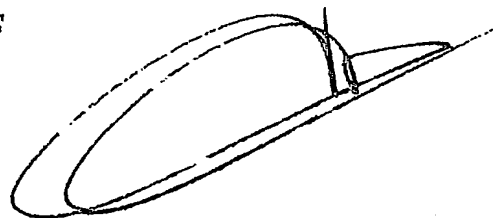
14/ Procédé selon l'une des revendications 11 ou 13, *caractérisé* en ce que la cire est introduite sous forme d'une émulsion aqueuse dans la solution de chitosane, la cire représentant entre 0,1 et 20 % en poids du chitosane.

25

DEPOSANTS : **AHLSTROM CORPORATION**

**AHLSTROM RESEARCH AND COMPETENCE CENTER**

MANDATAIRE : **Cabinet LAURENT & CHARRAS**



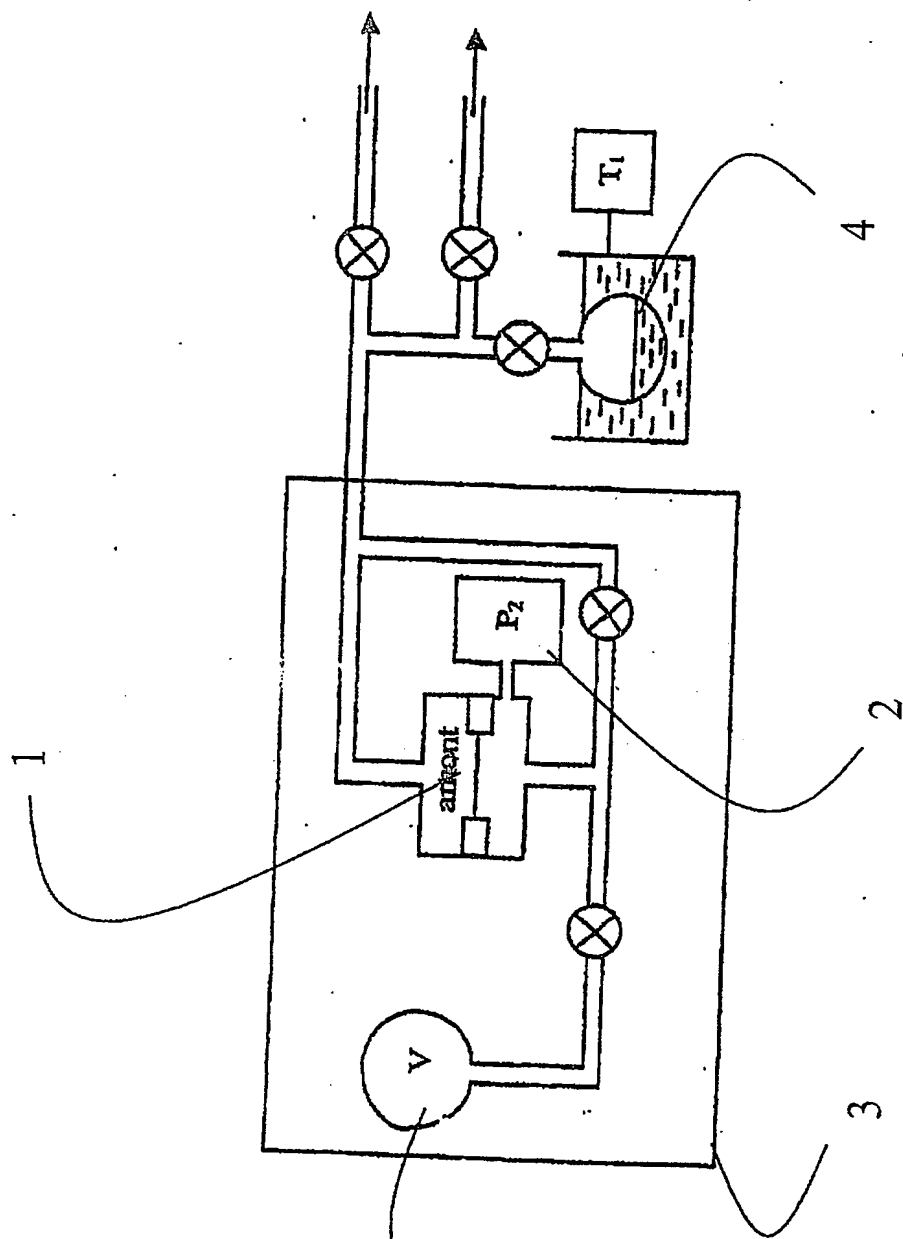


Figure 1

Perméation à la vapeur d'eau des différents supports  
 $P/P_0=0.65$

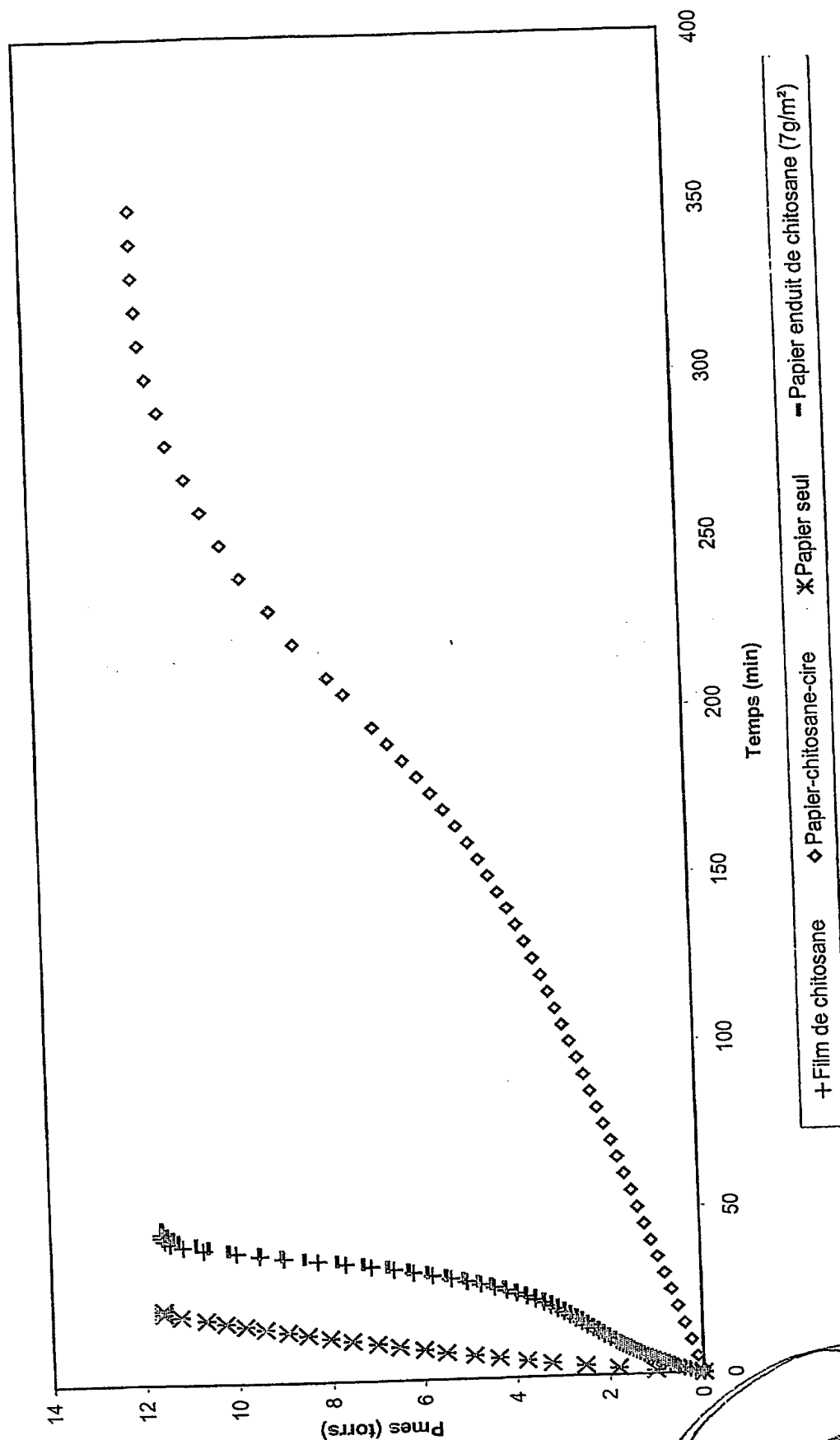
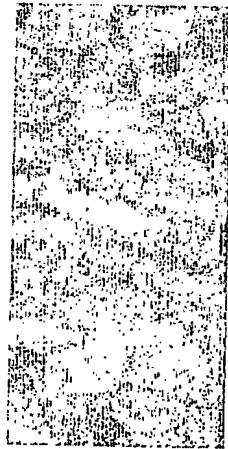
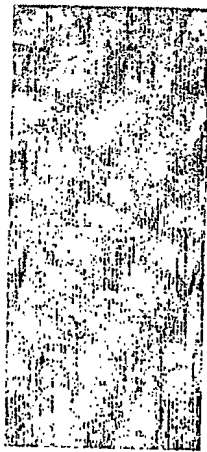


Figure 2

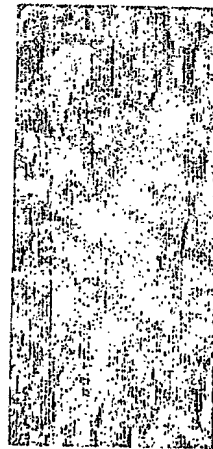
*Aspergillus Flavus*



0 g/m²



4 g/m²



7 g/m²

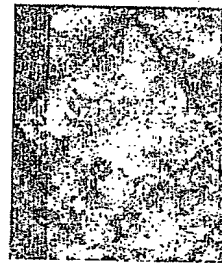
*Botrytis cinerea*



0 g/m²



4 g/m²



7 g/m²

*Penicillium italicum*



3/4

Film de chitosane

**Figure 3**

A handwritten signature in black ink, located at the bottom right of the page.

4/4

*Botrytis cinerea*

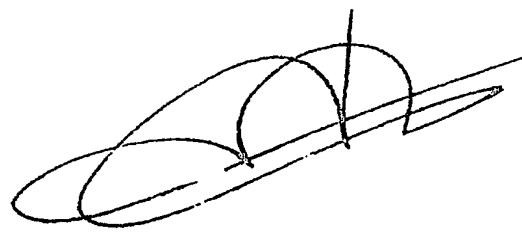
*Aspergillus flavus*

*Penicillium italicum*

Dépose de 7g/m<sup>2</sup>

Dépose de 0g/m<sup>2</sup>

Figure 4





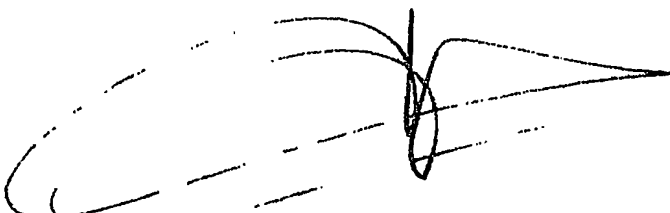
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 2..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		A131-B-18858 FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 104060	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
SUPPORT ENDUIT D'UNE COUCHE A BASE DE CHITOSANE ET PROCEDE DE FABRICATION			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
AHLSTROM Corporation Eteläesplanadi 14 00130 HELSINKI FINLANDE		AHLSTROM RESEARCH AND COMPETENCE CENTER Z.I. de l'Abbaye Impasse Louis Champin 38780 PONT EVEQUE FRANCE	
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et joignez-en un par page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DOMARD	
Prénoms		Alain	
Adresse	Rue	74 Boulevard des Belges	
	Code postal et ville	69006	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ESPUCHE	
Prénoms		Eliane	
Adresse	Rue	6 Rue Alexis Perroncel	
	Code postal et ville	69100	VILLEURBANNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DESPOND	
Prénoms		Séverine	
Adresse	Rue	Le Corrége II 500 Avenue Jean Monnet	
	Code postal et ville	69300	CALUIRE
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
Bruno VUILLERMOZ, Mandataire			

BEST AVAILABLE COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**